

## PRODUCTION OF TRIETHYLENE DIAMINE COMPOUNDS AND PIPERAZINE COMPOUNDS

Publication number: JP5017460

Publication date: 1993-01-26

Inventor: OGAWA TSUKASA; MIZUI NORIMASA;  
TATE SHINOBU; KUMOI SADAKATSU

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

- international: *B01J29/06; B01J37/10; C07B43/00;  
C07B61/00; C07D295/02; C07D487/18;  
C07B61/00; B01J29/00; B01J37/00;  
C07B43/00; C07B61/00; C07D295/00;  
C07D487/00; C07B61/00; (IPC1-7):  
B01J29/06; B01J37/10; C07B43/00;  
C07B61/00; C07D295/02; C07D487/18*

- European:

Application number: JP19910187080 19910702

Priority number(s): JP19910187080 19910702

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP5017460

**PURPOSE:**To produce the subject compounds by an one step reaction in good yields by treating an amine compound in the presence of a crystalline aluminosilicate catalyst calcined under a steam atmosphere. **CONSTITUTION:**An amine compound having a group of the formula (R<1>-R<4> are H, 1-3C alkyl) is treated at 250-450 deg.C in the presence of a crystalline aluminosilicate catalyst which has been calcined at 500-950 deg.C under a steam atmosphere for 1 hr or longer and which has a silica/alumina molar ratio of  $\geq 12/1$ , preferably (40-5000)/1 to produce the objective compound. The compound having the group of the formula includes N-(2-aminoethyl) piperazine. Since the catalyst has its catalytic activity for a long time and can be repeatedly used by applying regeneration treatments to the catalyst, the production cost of the objective compound can be lowered.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

特開平5-17460

(43) 公開日 平成5年(1993)1月26日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 25/02	A	6701-4C		
B 0 1 J 25/06	X	6750-4G		
		37/10	X	8516-4G
C 0 7 B 43/00		7419-4H		
C 0 7 D 487/15		7019-4C		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-187080	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22) 出願日	平成3年(1991)7月2日	(72) 発明者	小川 司 山口県新南陽市宮の前2丁目3番95号
		(72) 発明者	水井 規雅 山口県徳山市大字上村564番地
		(72) 発明者	館 忍 山口県下松市大字末武上1018-1番地
		(72) 発明者	齋井 貞勝 山口県光市虹ヶ丘6丁目11番28号

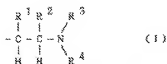
(54) 【発明の名称】 トリエチレンジアミン類及びピペラジン類の製造法

(57) 【要約】

【目的】 トリエチレンジアミン類及びピペラジン類を高収率に製造する方法を提供する。

【構成】 水蒸気雰囲気下50.0℃～95.0℃の温度にて焼成処理されたアルミナに対するシリカのモル比1.2以上の結晶性アルミノシリケートから成る触媒と分子内に一級式(1)

【化1】

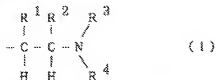


【式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子あるいは炭素数1～3のアルキル基を示す。】で表される基を有するアミン化合物を接触させ、反応を行うことにより、トリエチレンジアミン類及びピペラジン類を高収率で得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に一般式(1)

【化1】



【式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  はそれぞれ水素原子あるいは炭素数1～3のアルキル基を示す。】で表される基を有するアミン化合物を、水蒸気雰囲気下500℃～950℃の温度にて焼成処理された、アルミナに対するシリカのモル比1.2以上の結晶性アルミノシリケートから成る触媒と接触させ反応を行うことを特徴とするトリエチレンジアミン類及びピペラジン類の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、トリエチレンジアミン類及びピペラジン類を高収率に製造するための触媒の改良技術に関する。

【0002】

【従来の技術】 アミン化合物を環化することにより、トリエチレンジアミンを製造することのできる触媒として、ゼオライトが公知である。例えば、A型ゼオライトを触媒として用い、N-(2-アミノエチル)ピペラジンを原料とする製造法(特開昭50-58096号公報)、少なくとも、アルミナに対するシリカのモル比2.0以上の組成比から成る高シリカゼオライトを触媒として用い、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジンを原料とする製造法(特開昭60-260574号公報)、アルミナに対するシリカのモル比が1.2以上の結晶性アルミノシリケートを触媒として用い、モノエタノールアミンやエチレンジアミン等のエチレンジアミン類を原料とする製造法(特開昭62-228079号公報、特開昭63-122654号公報)、ペンタシル型ゼオライトを触媒として用い、ピペラジン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、2-アミノエタノールを原料とする製造法(特開平1-132587号公報、特開平1-143864号公報)が開示されている。

【0003】 これらの既知文献に記載されているゼオライトは、通常空気雰囲気下600℃以下の温度で焼成処理されたものが触媒として使用されている。これらの触媒系で原料アミン化合物を高収率に反応させた場合、望ましくない分解反応、縮合反応等の副反応のためトリエチレンジアミン、及びピペラジンの選択率が低下するという欠点を有している。特開昭50-58096号公報では、N-(2-アミノエチル)ピペラジン転化率80%のときトリエチレンジアミン選択率55%、転化率84%のとき選択率45%と低下している。即ち、原料

転化率が高くなるとともに、目的物の選択率が更なる低下傾向を示している。特開昭60-260574号公報では、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン転化率21%のときトリエチレンジアミン選択率75%、ピペラジン選択率17%、転化率72%のときトリエチレンジアミン選択率70%、ピペラジン選択率18%と顕著な低下はないが、反応温度が極めて高く、触媒活性が著しく低い。N-(2-アミノエチル)ピペラジン原料の場合はトリエチレンジアミン選択率が50%以下と低い。特開昭63-122654号公報では、モノエタノールアミン転化率86%のときトリエチレンジアミン選択率79%、転化率100%のとき選択率53%まで低下する。特開平1-143864号公報では、ジエチレントリアミン転化率77%のときトリエチレンジアミン選択率35%、ピペラジン選択率32%、転化率99%のときトリエチレンジアミン選択率37%、ピペラジン選択率24%とピペラジンの選択率が低下している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記のようにトリエチレンジアミンの製造に用いられる触媒は、通常空気雰囲気下600℃以下の温度で焼成処理された結晶性アルミノシリケートであって、これらの一般的な焼成条件下で製造された触媒をトリエチレンジアミンやピペラジンの製造触媒として供した場合、以下のような問題点を有する。①原料転化率を高くすると、トリエチレンジアミン、ピペラジンの選択率が低下傾向にある。原料転化率を高くしても、トリエチレンジアミン、ピペラジンの選択率が低下しない系においては、目的とするトリエチレンジアミン選択率の絶対値が低い。②原料転化率を90%以上とし、原料を回収しないプロセスを考えた場合、上記触媒系では、トリエチレンジアミン、ピペラジンの選択率が各々も満足するに足る十分な値が達成されていない。このようなことから、高活性で、尚且つ、高転化率においてもトリエチレンジアミン、ピペラジンを高選択的に製造しうる触媒が要望されている。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、トリエチレンジアミン類及びピペラジン類の製造法を鋭意検討した結果、該反応において、水蒸気雰囲気下500℃～950℃の温度にて焼成処理された結晶性アルミノシリケートが触媒として高活性であり、尚且つ、高転化率においてもトリエチレンジアミン類及びピペラジン類を高選択的に製造しうるという新規な事実を見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 即ち本発明は、水蒸気雰囲気下500℃～950℃の温度にて焼成処理された結晶性アルミノシリケートを触媒とし、分子内に一般式(1)

【0007】

【化2】



〔式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ水素原子あるいは炭素数1～3のアルキル基を示す。〕で表される基を有するアミン化合物を原料として、トリエチレンジアミン類及びピペラジン類の製造法を提供するものである。

【0008】以下に、本発明を更に詳しく説明する。

【0009】本発明の方法において触媒として用いる結晶性アルミノシリケートは、アルミナに対するシリカのモル比1以上、好ましくは40～5000のものである。ここで、アルミナに対するシリカのモル比が1未満のものであると、トリエチレンジアミン類の選択率が低下し好ましくない。また、アルミナに対するシリカのモル比が500以上であると、触媒活性がかなり低下するため実用的でない。

【0010】本発明の方法における結晶性アルミノシリケートは、アルミナに対するシリカのモル比が上述の範囲内であればよく特に制限はないが、酸素10体積の空間を有するものが好ましい。このような結晶性アルミノシリケートの具体例としては、米国特許第3,702,886号に記載されているZSM-5、米国特許第1,334,243号に記載されているZSM-8、米国特許第2,709,979号に記載されているZSM-11、米国特許第3,832,449号に記載されているZSM-12、米国特許第4,001,346号に記載されているZSM-21等がある。

【0011】本発明の方法においては、水熱合成により結晶性アルミノシリケートを生成する際に、有機結晶化剤の存在下、非存在下のいずれで水熱合成しても良い。

【0012】本発明の方法においては、結晶性アルミノシリケートは、H型に限定されず、水素イオンの一部もしくは全部が他の陽イオン、例えばチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ランタンイオン等で交換されたものでも一向に差支えない。

【0013】本発明の方法においては、結晶性アルミノシリケートは、水蒸気雰囲気下で焼成処理を施した後に触媒として使用される。空気雰囲気下での焼成のみでは、目的とするトリエチレンジアミン類、ピペラジン類の選択率が低く、さらに原料アミン化合物を高転化率に反応させた場合、望ましくない分解反応、縮合反応等の副反応のためトリエチレンジアミン類、ピペラジン類の選択率が低下する。

【0014】本発明の方法においては、水蒸気雰囲気下での焼成処理は、粉末、成型品のいずれで行っても良い。また、固定床流通式反応装置の場合は、反応装置に触媒を充填した後、前処理として水蒸気雰囲気下で焼成処理を行っても良い。窒素含有有機化合物のような有機結

晶化剤の存在下にて水熱合成された結晶性アルミノシリケートの場合は、空気雰囲気下で焼成することによりH型とした後、さらに水蒸気雰囲気下で焼成処理するか、若しくは直接水蒸気雰囲気下で焼成処理しても良い。焼成条件は結晶性アルミノシリケートの種類、アルミナに対するシリカのモル比、用いる原料等により異なるが、通常、500～950℃、好ましくは550～800℃の温度で、1時間以上、好ましくは3時間以上水蒸気雰囲気下で焼成処理すれば良い。焼成温度が500℃未満であると、目的物であるトリエチレンジアミン類、ピペラジン類の選択率が低下する。また、焼成温度が950℃以上であると、結晶性アルミノシリケートの結晶性が低下し、比表面積が小さくなり、触媒活性が低下する。また、目的物であるトリエチレンジアミン類、ピペラジン類の選択率も低下する。水蒸気分圧は、通常50～760mmHg、好ましくは100～760mmHgの範囲で選定すれば良い。

【0015】本発明の方法においては、触媒の形状に制限はなく、反応形式に応じて粉末のまま、あるいは成型して用いられる。例えば、懸濁床では粉末、顆粒状で用いられ、固定床ではクプレット状、ビーズ状、棒状に成型して用いられる。

【0016】触媒の成型方法としては、例えば押し出し成型法、打錠成型法、顆粒成型法等があり、成型する際にはシリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、粘土等を粘結剤として加えても良い。

【0017】本発明の方法に用いる原料化合物は、分子内に前記一般式(1)で表される基を有するアミン化合物であればよく、様々なものがあげられる。例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-N'-ビス(2-アミノエチル)ピペラジン、N,N'-ビス(2-アミノエチル)ピペラジン、ピペラジン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンあるいはトリエチレントラミン等である。

【0018】本発明の方法においては、反応は気相で行っても液相で行っても良い。

【0019】本発明の方法においては、反応は懸濁床による間分、半間分、連続式でも、また固定床流通式でも実施できるが、工業的には、固定床流通式が操作、装置、経済性の面から有利である。

【0020】本発明の方法においては、希釈剤として窒素ガス、水素ガス、アンモニアガス、水蒸気、炭化水素等の不活性ガス、あるいは水や不活性な炭化水素等の不活性溶媒を用いて、原料であるアミン化合物を希釈し、反応を進行させることができる。これらの希釈剤は任意の量で使用できるが、通常はアミン化合物/希釈剤のモル比は0.01～1とすべきである。モル比0.01以

下ではトリエチレンジアミン類、ピペラジン類の生産性が低く実用的ではない。また、モル比1以上ではトリエチレンジアミン類、ピペラジン類への選択性が低下する。

【0021】アミン化合物の反応は、アミン化合物を上述の結晶性アルミノシリケートから成る触媒と接触させることにより進行し、この際の反応温度、空間速度等の条件は結晶性アルミノシリケートの種類、アミン化合物の種類により異なり、一義的に決められないが、通常は反応温度250～450℃、空間速度(GHSV)100～10000h<sup>-1</sup>の範囲で選定すればよい。

【0022】本発明の方法においては、通常大気圧下で反応を行えばよいが、加圧下、減圧下で行うこともできる。

【0023】本発明の方法で用いる触媒は、反応に供することにより活性低下を招いたとしても、適宜、再生のための焼成操作を行うことにより、高活性の触媒として繰り返し使用することができる。

【0024】

【発明の効果】本発明の方法によれば様々なアミン化合物を原料として用いることができ、しかも中間体を経ることなく一段の反応で目的とするトリエチレンジアミン類、ピペラジン類を高収率で製造することができる。さらに、原料アミン化合物を高転化率に反応させた場合でも、高選択的、高収率に目的物を製造できるため原料を回収しリサイクルする必要がない。かつ、触媒活性が長時間維持され、そのうえ再生処理を施すことにより何回でも触媒として利用するので、製造コストが低く、工業上著しく有利な方法である。

【0025】

【実施例】以下、本発明を具体的に実施例にて説明するが本発明はこれら実施例にのみ特に限定されるものではない。

【0026】触媒製造例1

粉末ZSM-5型ゼオライト(東ソー(株)製860N11A、シリカ/アルミナモル比72)を、打錠成型した後、水蒸気雰囲気下550℃、4時間焼成し、H型ZSM-5(1)を得た。

【0027】触媒製造例2、3

触媒製造例1において、焼成温度を600、700℃に変えてH型ZSM-5(2)、(3)を得た。

【0028】触媒製造例4

粉末ZSM-5型ゼオライト(東ソー(株)製860N11A、シリカ/アルミナモル比72)を、打錠成型した後、空気雰囲気下550℃、4時間焼成し、H型ZSM-5(4)を得た。

【0029】実施例1

固定床流通式反応器に、触媒製造例1で得られたH型ZSM-5(1)を充填し、温度を340℃に維持しながら、N-(2-アミノエチル)ピペラジンと水との混合物(N-(2-アミノエチル)ピペラジン/水(モル比)=5/95)をGHSV1000h<sup>-1</sup>にて供給した。反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、原料の転化率90.9%、トリエチレンジアミンの選択率60.1%、ピペラジンの選択率27.4%であった。

【0030】実施例2

反応温度を355℃に変えた以外、実施例1と同様な操作で反応を実施した。その結果、原料の転化率98.7%、トリエチレンジアミンの選択率61.3%、ピペラジンの選択率21.0%であった。

【0031】実施例3～6

触媒として、H型ZSM-5(2)、(3)を用い、反応温度を表1のように変えた以外、実施例1と同様な操作で反応を実施した。その結果を表1に示した。

【0032】実施例7～9

原料アミンとして、トリエチレントラミン、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジンを用い、反応温度を表1のように変えた以外、実施例1と同様な操作で反応を実施した。その結果を表1に示した。

【0033】比較例1、2

触媒として、H型ZSM-5(4)を用い、反応温度を表1のように変えた以外、実施例1と同様な操作で反応を実施した。その結果を表1に示した。

【0034】

【0035】

【表1】

例	触媒	原料アミン	温度 (℃)	転化率 (%)	選択率 (%)		
					T	P	T + P
実施例 3	(2)	AEP	340	89.7	58.1	19.2	77.3
実施例 4	(2)	AEP	360	98.8	65.7	24.9	90.6
実施例 5	(3)	AEP	360	94.6	58.1	25.3	83.4
実施例 6	(3)	AEP	380	98.1	62.8	29.4	92.2
実施例 7	(1)	TETA	365	100.0	54.6	18.1	72.7
実施例 8	(1)	AEEA	360	100.0	71.4	5.4	76.8
実施例 9	(1)	HEP	370	96.8	72.5	7.9	80.4
比較例 1	(4)	AEP	360	57.0	52.7	26.7	79.4
比較例 2	(4)	AEP	380	98.3	54.1	18.4	72.5

AEP : N-(2-アミノエチル) ピペラジン

TETA : トリエチレンテトラミン

AEEA : N-(2-アミノエチル) エタノールアミン

HEP : N-(2-ヒドロキシエチル) ピペラジン

T : トリエチレンジアミン

P : ピペラジン

\* AEEAを原料アミンとして用いた場合は、AEEA 2mol から T 1mol  
生成するとして、選択率を求めた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号 庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

// C 07 B 61/00

300